

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-278479

(43)公開日 平成7年(1995)10月24日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z			
C 0 8 F 2/22	MB L			
C 0 9 D 11/10	P T K			

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平6-93657	(71)出願人	000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22)出願日	平成6年(1994)4月7日	(72)発明者	服部 雅幸 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72)発明者	増川 亨 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72)発明者	伊藤 信幸 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内

(54)【発明の名称】 インクジェット記録インク用重合体微粒子

(57)【要約】

【目的】 記録ヘッドの吐出オリフィスから吐出される液滴としてインクを飛翔させて記録を行う場合、乾燥性に優れ、にじみ、輪郭のシャープさ、鮮明性、耐久性などの印字品位にすぐれ、さらにノズル吐出安定性にも優れかつ、布等の図柄印刷に好適なインクジェット記録インクが得られる重合体粒子を提供する。

【構成】 1分子中に重合性二重結合を含有する基を2個以上有する架橋性モノマーを5重量%以上、かつカルボキシル基、水酸基、スルホン酸基、アミド基のいずれかを有する親水性モノマーを2重量%以上含有する重合性モノマーを重合することにより得られることを特徴とする平均粒子径が0.01~0.1μmのインクジェット記録インク用重合体微粒子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1分子中に重合性二重結合を含有する基を2個以上有する架橋性モノマーを5重量%以上、かつ親水性基を有する親水性モノマーを2重量%以上含有する重合性モノマーを重合することにより得られることを特徴とする平均粒子径が0.01~0.1μmのインクジェット記録インク用重合体微粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、記録ヘッドの吐出オリフィスから吐出される液滴としてインクを飛翔させて記録を行う場合、乾燥性に優れ、にじみ、輪郭のシャープさ、鮮明性、耐久性などの印字品位にすぐれ、さらにノズル吐出安定性にも優れた、布等の図柄印刷に好適なインクジェット記録インクが得られる重合体粒子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、印字後の乾燥速度が速いものは、インクの乾燥固化に伴う目詰まりによるノズル吐出安定性が劣化し、逆に吐出安定性の良いものは乾燥性に劣る問題がある。これらを両立させる目的で特開昭55-16042号、特開昭55-29546号公報などには、ノズル吐出安定性を良くするため、染料、特定の高沸点水溶性溶剤（湿潤剤）および水を主成分とし、速乾性を良くするため各種界面活性剤の使用が提案されてきた。しかし、インクが紙内部に浸透しすぎるため、にじみ、輪郭のシャープさ、鮮明性、耐久性などの印字品位が低下する新たな問題があり、満足すべきものではなかった。一方、特開平3-79678号公報では50~300オングストロームの超微粒子のエマルジョンを添加する方法が開示されている。また、特開昭54-58504号、特開昭60-38481号、特開昭55-139471号、特開平3-250069号では疎水性染料、塩基性染料および分散染料で着色したポリマーエマルジョンからなるインクジェット記録用インクが開示されている。しかし、これらの方法では、にじみ、輪郭のシャープさは良いものの、微粒子の成膜性が良すぎるためノズルが固く目詰まりし、ノズル吐出安定性が劣化し印字がかすれるという問題があった。一方、着色剤として酸化鉄、酸化チタン、カーボンブラック等の無機顔料や有機顔料を用いる場合の多量の分散剤が必要であり、通常天然または合成の水溶性高分子が使用される。しかしこれらの分散剤を使用すると粘度が上昇し、液滴が飛翔しにくくなり、吐出安定性が劣るようになり、特に布などで図柄を忠実に印刷することができなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来の技術的課題を背景になされたもので、乾燥性に優れ、にじみ、輪郭のシャープさ、鮮明性、耐久性などの印字品位に優れ、さらにノズル吐出安定性にも優れた、かつ布

等への図柄印刷に好適なインクジェット記録インクが得られるインクジェット記録インク用重合体微粒子の提供を目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、1分子中に重合性二重結合を含有する基を2個以上有する架橋性モノマーを5重量%以上（以下、単に「架橋性モノマー」という）、かつ親水性基を有する親水性モノマー（以下、単に「官能基を有する親水性モノマー」という）を2重量%以上含有する重合性モノマーを重合することにより得られることを特徴とする平均粒子径が0.01~0.1μmのインクジェット記録インク用重合体微粒子を提供するものである。以下、本発明について詳細に説明する。

【0005】架橋性モノマーとしては、ジビニルベンゼンに代表される非共役多ビニル化合物あるいはトリメチレンプロパントリメタクリレートも代表される多価アクリレート化合物などの2個以上の共重合性二重結合を有する下記の化合物が挙げられ、これらは1種または2種以上で用いられる。本発明において用いられる架橋性モノマーの具体例としては、ポリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,6-ブチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2,2'-ビス（4-アクリロキシプロピロキシフェニル）プロパン、2,2'-ビス（4-アクリロキシジエトキシフェニル）プロパン、などのジアクリレート化合物、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレートなどのトリアクリレート化合物、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートなどのテトラアクリレート化合物、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールメタクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2,2'-ビス（4-メタクリロキシジエトキシフェニル）プロパンなどのメタクリレート化合物、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレートなどのトリメタクリレート化合物、メチレンビスアクリルアミド、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。以上のうち、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、またはトリメチロールプロパントリメタクリレートを用いるこ

とが好ましく特にジビニルベンゼンが好ましい。架橋性モノマーの使用量は重合性モノマーの5重量%以上、好ましくは7~95重量%、さらに好ましくは10~90重量%である。架橋性モノマーの含有量が重合性モノマーの5重量%未満であると、インクの乾燥固化したものの目詰まりが強固になり、ノズル吐出安定性が劣るようになる。

【0006】本発明で用いられる親水性基、例えばカルボキシル基、水酸基、スルホン酸基、アミド基などを有する親水性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸などのモノまたはジカルボン酸モノマー、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミドなど水酸基含有モノマー、スチレンスルホン酸ナトリウム、スルホン化イソブレンなどスルホン酸基含有モノマー、アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド化合物モノマーなどを挙げるができる。官能基を有する親水性モノマーは重合性モノマー中の2~50重量%、特に4~30重量%含まれることが得られるインクジェット記録インク用重合体微粒子のインク定着性および印字の耐久性を向上させる点で好ましい。

【0007】さらに、本発明においては、架橋性モノマーおよび官能基を有する親水性モノマー以外に、他の共重合可能なモノマーを挙げることができ、これらは1種または2種以上で使用される。共重合可能なモノマーとしては、スチレン、エチルビニルベンゼン、 α -メチルスチレン、フルオロスチレン、ビニルピリンなどの芳香族モノビニル化合物、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 β -メタクリロイルオキシエチルヒドロジェンフタレート、N、N'-ジメチルアミノエチルアクリレートなどのアクリル酸エステルモノマー、2-エチルヘキシルメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、N、N'-ジメチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレートなどのメタクリル酸エステルモノマー、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物、シリコン変性モノマー、マクロモノマーなどを挙げるができる。さらに、ブタジエン、イソブレンなどの共役二重結合化合物や酢酸ビニルなどのビニルエステル化合物、4-メチル-1-ペンテン、その他の α -オレフィン化合物が挙げられる。共重合可能なモノマーのうちでは、スチレン、メチルメタクリレート、アクリロニトリルなどが好ましい。共重合可能なモノマーの使用量は、重合性モノマーの通常1~93重量%、好ましくは5~80重量%である。

【0008】次に、本発明のインクジェット記録インク

用重合体微粒子の好ましい製造方法を説明する。上記の重合体微粒子を得るための乳化重合における重合性モノマーの添加方法としては、全量一括添加方法、一部または全量を連続的または間欠的に添加する方法などが挙げられる。またシード乳化重合法を用いることもできる。上記の乳化重合で使用される重合開始剤としては、通常の乳化重合で用いられるものであれば特に制限されないが、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩系開始剤、アゾ系開始剤および過酸化水素、有機過酸化物などを単独で、あるいはアスコルビン酸などの各種還元剤と組み合わせて使用してもよい。

【0009】上記の乳化重合において使用される界面活性剤としては通常のもので用いることができ、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、ドデシル硫酸塩、ラウリル硫酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチンアナルキルプロベニルフェニルエーテル硫酸塩、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物などのアニオン系界面活性剤を例示することができる。ここで、塩としてナトリウム、アンモニウムなどを挙げるができる。さらに、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリオキシエチレンアルキルプロベニルフェニルエーテル、ソルビタンモノステアレートなどのノニオン系界面活性剤を使用することも可能である。

【0010】また、ナフタレンスルホン酸ナトリウムなど一般に知られている反応性乳化剤を単独あるいは上記の界面活性剤と併用して使用することが可能である。これらは、単独でもよく、また組み合わせて使用することが可能である。本発明の重合体超微粒子を合成する方法としてポリスチレン系超微粒子をシードとして重合することもできる。本発明のインクジェット記録インク用重合体微粒子の平均粒子径は、0.01~0.1 μ m、好ましくは0.02~0.09 μ m、さらに好ましくは0.03~0.08 μ mである。ここでの平均粒子径は、下記の方法で測定される。インクジェット記録インク用重合体微粒子の平均粒子径の測定は、透過型電子顕微鏡写真により直接100個の粒子について計測した粒子径(粒子が円球でない場合は、長径と短径を測定しその平均値を求めた。)の平均値を求めることにより行なう。

【0011】本発明のインクジェット記録インク用重合体微粒子は、基本的に染料(または顔料)、および媒体と混合してインクジェット記録インクとすることができ、本発明において使用することのできる染料としては、酸性染料、塩基性染料、直接染料、分散染料、反応性染料などが用いられる。具体的には、ブラック染料としてはダイレクトブラック#19(C. I. 35255)、ダイレクトブラック#154、フードブラック#

2 (C. I. 27755)、ソルベントブラック#3、ソルベントブラック#22、ソルベントブラック#23、ジスバースブラック#1 (C. I. 11365) など、イエロー染料としてはアシッドイエロー#23 (C. I. 19140)、ソルベントイエロー#19、ソルベントイエロー#21、ソルベントイエロー#61、ソルベントイエロー#80、ジスバースイエロー#7 (C. I. 26090) など、マゼンダ染料としてはアシッドレッド#87 (C. I. 45380)、アシッドレッド#106 (C. I. 45100) など、ソルベントレッド#8、ソルベントレッド#49、ソルベントレッド#81、ソルベントレッド#82、ソルベントレッド#83、ソルベントレッド#84、ソルベントレッド#100、ソルベントレッド#109、ソルベントレッド#121、ジスバースレッド1 (C. I. 11110) ジスバースレッド4 (C. I. 60755) など、シアン染料としてはアシッドブルー#9 (C. I. 42090)、ダイレクトブルー#86 (C. I. 74180)、ソルベントブルー#11、ソルベントブルー#12、ソルベントブルー#25、ソルベントブルー#36、ソルベントブルー#55、ソルベントブルー#73、ジスバースブルー#1 (C. I. 64500)、ジスバースブルー#3 (C. I. 61505)、ジスバースブルー#5 (C. I. 62035) などが挙げられる。

【0013】また、顔料としては、通常の有機顔料や無機顔料を微粒子分散させたものが用いられ、顔料粒径が0.1 μ m以下に微粒子化されているものが好適である。染料、顔料の添加量としては、インクジェット記録インクの0.5重量%未満では十分な色調、濃度が得られず、10重量%をこえると目詰まりが起り易くなるために0.5~10重量%が好ましい。さらに媒体としては水やその他の水性媒体、例えば、エチレングリコール、プロレングリコールブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール200、同400、同600、同1500、グリセリン、 γ -メチロールプロリドン、エチレン、グリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどが挙げられる。これらの水性媒体は、通常、インクジェット記録インクの10~99重量%添加される。本発明のインクジェット記録インク用重合体微粒子はインクジェット記録用インクの全固形分が0.1~90重量%、好ましくは1~70重量%となるように添加される。インクジェット記録インクには上記以外にさらに、水溶性高分子、ポリマーエマルジョン、界面活性剤、pH調整剤、防腐防霉剤、防錆剤、キレート剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤等を添加することができる。

【0014】本発明の重合体微粒子を添加したインクジェット記録インクは、織布および、不織布などの布への印刷に好適であり、布の材質も、毛、綿、絹、麻などの天然素材や、ビスコース、レーヨン、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、ナイロン6、ナイロン66などの化学繊維など幅広く適用することができる。さらに、これらの布上には、防水剤、撥水剤などが塗布されているもよい。

【0015】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下の記載において「部」は重量部、「%」は「重量%」を表わす。

実施例1

ジビニルベンゼン (三共化成製、純度55%、残余の40%はエチルビニルベンゼン、残余の5%はジェチルベンゼン) 18部、スチレン77部、アクリル酸10部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム15部、イオン交換水900部および過硫酸ナトリウム1部を反応容器に仕込み、攪拌下80℃で1時間重合した。得られたインクジェット記録インク用重合体微粒子a (以下、粒子aという) の平均粒径を測定したところ、0.03 μ mであった。得られた重合体微粒子aを用いて以下の組成でインクジェット記録インクを調製した。

ジスバースブラック#1	3%
グリセリン	4%
重合体微粒子a	10%
水	83%

上記の各成分を卓上サンドミル (関西ペイント製) で十分混合攪拌し、ボアサイズ5 μ mのポリエステルフィルター (日本ボール社製) でろ過し、インクジェット記録インクを調製した。

【0016】得られたインクジェット記録インクを用いて、市販のインクジェットプリンターを用いて印字を行い、以下の評価を行った。結果を表1に示す。評価用の紙は、サイズ度17秒のPPC用紙、サイズ度16秒のストックフォーム紙を用いた。

(1) 乾燥速度

印字5秒後、印字部を指でこすりインクのずれの有無を観察した。

○: 2種の紙とも全くズレがみとめられない。

×: 2種の紙のいずれかにわずかもズレが認められる。

(2) 鮮明性

印字後、画面のにじみ、濃度ムラを目視で観察した。

○: 2種の紙とも全くにじみ、濃度ムラが認められない。

×: 2種の紙のいずれかにわずかもにじみ、濃度ムラが認められる。

50 (3) 噴射安定性

インクをプリンターに充填したまま3ヶ月放置後、再印字して順調に印字できるかを評価した。

○：順調に印字できた。

×：ノズルにつまりが見られ印字不可能であった。

【0017】実施例2～8、比較例1～4

実施例1において、各種モノマー、乳化剤量を表1のように変更した以外は実施例1と同様に乳化重合を行ない各種重合体微粒子を製造した。得られた各種重合体微粒子を用いて実施例1と同様にインクジェット記録インク*

＊を調製し、乾燥速度、鮮明性、噴射安定性を実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

比較例5

重合体微粒子を全く使用しない以外は実施例1と同様にして、インクジェット記録インクを調整し、乾燥速度、鮮明性、噴射安定性を実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

【0018】

【表1】

	実施例								比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5
ジビニルベンゼン	18	18	18	18	9	18	45	90	0	7.3	18	18	-
スチレン	77	77	77	77	86	80	15	0	95	87.7	81	77	-
アクリル酸	5	5			5	2			5	5	1	5	
ヒドロキシethyl							40						
メタクリレート													
スチレン酸			5					10					
トリメチル													
アクリルアミド				5									
ドデシルベンゼン	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	4	-
スチレン酸トリメチル													
架橋性モノマー (%)	10	10	10	10	5	10	25	50	0	4	10	10	-
親水性モノマー (%)	5	5	5	5	5	2	40	10	5	5	1	5	-
粒子径 (μm)	0.03	0.03	0.02	0.02	0.09	0.04	0.06	0.03	0.07	0.05	0.03	0.16	-
乾燥速度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△	×
鮮明性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	×	×
噴射安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△	×	×	×

【0019】実施例9

実施例1において評価に用いた紙をポリエステル繊維製織布に代えた以外は実施例1と同様にしてインクジェット記録インクの評価を行ったところ、乾燥速度、鮮明性および噴射安定性のいずれも良好であった。

【0020】

【発明の効果】本発明のインクジェット記録インク用重合体微粒子を用いたインクジェット記録インクは、速乾性に優れ、にじみ、輪郭のシャープさ、鮮明性、耐久性などの印字品性に優れ、さらにノズル吐出安定性にも優れる。